

Fazni prijelazi

Đurin, Antonia

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:445101>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-06**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Antonia Đurin

Fazni prijelazi

Mentor: doc. dr. sc. Martina Medvidović – Kosanović

Osijek, 2016.

Sažetak

Fazni prijelaz je spontani proces pretvorbe jedne faze u drugu a javlja se pri specifičnom tlaku i temperaturi. Temperatura prijelaza (T_{trs}) između dvije faze, na primjer, tekućine i krutine ili između konformacije proteina, je temperatura pri određenom tlaku na kojoj je molarna Gibbsova energija dviju faza jednaka, odnosno na kojoj su dvije faze u ravnoteži. Fazni prijelaz je prijelaz iz jedne faze u drugu fazu. Promjenom uvijeta u okolini poput temperature, tlaka ili magnetskog polja, tvari mijenjaju stanje u kojem se nalaze. Taljenje, isparavanje i pretvorba grafita u dijamant su primjeri fazne pretvorbe bez promjene kemijskog sastava tvari. Sve u prirodi ima tendenciju prijelaza u stanje niže molarne Gibbsove energije pri konstantnoj temperaturi i tlaku.

Ključne riječi: Fazni prijelazi, faza, Gibbsova energija , temperatura prijelaza, granice faza, točka tališta i vrelišta, trojna točka, kritična točka

Abstract

Phase transition is a spontaneous process of conversion from one phase to another which occurs at specific temperature and pressure conditions. Transition temperature (T_{trs}) between phases, for example, between solid and liquid phase, or between protein conformations, is a temperature at specific pressure when molar Gibbs energy is equal for both phases, or when those two phases are in equilibrium, respectively. Phase transition is a transition from one phase to another. Matter changes its state when exposed to change in external conditions like temperature, pressure or magnetic field. Melting, evaporation and conversion of a graphite into diamond are examples of phase conversions without changing the composition of matter. In nature, everything has a tendency of transition into lower molar Gibbs energy state at constant temperature and pressure.

Key words: Phase transitions, phase, Gibbs energy, transition temperature, phase boundaries, phase, melting and boiling point, triple point, critical point.

Sadržaj

1. Uvod	5
2. Fazni prijelazi	7
2.1 Stabilnost faza	7
2.2 Fluktuacije oko faznog prijelaza	10
2.3 Fazni dijagrami i granice faza	10
2.4 Karakteristične točke	12
3. Fazni dijagrami tipičnih tvari	16
3.1 Voda	16
3.2 Ugljični dioksid	17
3.3 Helij	18
4. Vrste faznih prijelaza	20
4.1 Ehrenfestova kvalifikacija faznih prijelaza	20
4.1.1 Fazni prijelazi I. vrste	23
4.1.2 Fazni prijelazi II. vrste	24
5. Zaključak	25
6. Literatura	26

1.Uvod

Faza (grč. *φάσις*: pojava) je sustav u kojem su svojstva jednaka u svim njegovim makroskopskim dijelovima ili se ona kontinuirano mijenjaju. U fizici i fizikalnoj kemiji faza je homogeni dio sustava koji se po svojim fizikalnim svojstvima izdvaja iz nekog heterogenog sustava. Npr. plinoviti, homogeni tekući ili čvrsti dio neke smjese predstavljaju svaki za sebe pojedine faze; sustav od dvije čvrste supstancije u ravnoteži s njihovom otopinom sastavljen je od triju faza. Fazni prijelaz je spontani proces pretvorbe jedne faze u drugu a javlja se na karakterističnom tlaku i temperaturi. Temperatura prijelaza (T_{trs}) između dvije faze, na primjer, tekućine i krutine ili između konformacije proteina, je temperatura pri određenom tlaku na kojoj je molarna Gibbsova energija dviju faza jednaka, odnosno na kojoj su dvije faze u ravnoteži.

Faza ima sljedeće karakteristike:

1. Strukturu ili atomski raspored.
2. U svom prostoru ima isti kemijski sastav i svojstva.
3. Postoji određena granica između faze i okolnih faza.

Fazni prijelaz je prijelaz iz jedne faze u drugu fazu. Promjenom vanjskih uvijeta poput temperature, tlaka ili magnetskog polja, tvari mijenjaju stanje u kojem se nalaze. Fazni dijagram tvari je grafički prikaz u kojem su prikazani uvjeti temperature i tlaka pri kojima su različite faze termodinamički stabilne. Granice između različitih područja u faznom dijagramu nazivaju se granice faza, a prikazuju vrijednost tlaka i temperature pri kojima su dvije susjedne faze u ravnoteži. Temperatura pri kojoj je tlak para tekućine jednak vanjskom tlaku naziva se vrelište. Kada je vanjski tlak 1 atm, vrelište se naziva normalno vrelište, T_v . Normalno vrelište neke tekućine može se očitati iz faznog dijagrama kao temperatura pri kojoj je tlak para 1 atm. Temperatura pri kojoj se kruta i tekuća faza nalaze u ravnoteži naziva se talište tvari. Tvar se tali pri istoj temperaturi pri kojoj se skrućuje, pa je talište jednako ledištu. Fazna granica kruto tekuće pokazuje kako se talište krutine mijenja s tlakom. Talište pri jednoj atmosferi se naziva normalo talište ili ledište, T_l . Trojna točka čiste tvari je karakteristično nepromjenjivo fizikalno svojstvo tvari. Ona predstavlja točku u kojoj se sijeku fazne granice triju faza, najčešće krute, tekuće i parne faze, kada su međusobno u ravnoteži. Klasično se fazni prijelazi dijele na prijelaze prvog i drugog reda. Kod faznih prijelaza prvog reda postoji diskontinuitet prve derivacije Gibbsove energije po temperaturi, dok su u faznim

prijelazima drugog reda diskontinuiteti u drugoj ili višim derivacijama Gibbsove energije. Razlikuju se fazni prijelazi I. vrste kod kojih su u stanju ravnoteže slobodne entalpije u obje faze jednake po vrijednosti, ali se pritom entropija i volumen skokovito mijenjaju. Kod faznih prijelaza II. vrste u stanju ravnoteže ne mijenjaju se ni entalpija, ni entropija niti volumen. U fazne prijelaze I. vrste pripadaju taljenje, isparavanje, sublimacija, kondenzacija, kristalizacija, alotropske, te polimorfne transformacije. U fazne prijelaze II. vrste ubrajaju se prijelazi kod kojih na primjer tvari gube feromagnetična svojstva što uzrokuje pojavu supravodljivosti, te procesi razlaganja i stvaranja međumetalnih spojeva u čvrstoj fazi.

2. Fazni prijelazi

2.1 Stabilnost faza

Faza tvari je oblik materije koja je jedinstvena u cjelini po kemijskom sastavu i fizikalnom stanju. Fazni prijelaz je spontani proces pretvorbe jedne faze u drugu, a javlja se na karakterističnom tlaku i temperaturi¹. Na 1 atm, led je stabilna faza vode ispod 0 °C, ali iznad te temperature tekuća voda je stabilnija. To znači da se ispod 0 °C molarna Gibbsova energija smanjuje kada tekućina prelazi u led, a iznad 0 °C se molarna Gibbsova energija smanjuje kada led prelazi u tekućinu. Temperatura prijelaza (T_{trs}) između dvije faze, na primjer, tekućine i krutine ili između konformacije proteina, je temperatura pri određenom tlaku na kojoj je molarna Gibbsova energija dviju faza jednaka, odnosno na kojoj su dvije faze u ravnoteži. Razlikujemo termodinamički opis faznog prijelaza i brzine kojom se prijelaz odvija. Neki prijelazi su termodinamički spontani, ali u praksi su oni prespori da bi bili značajni. Na primjer, pri normalnim temperaturama i tlaku, molarna Gibbsova energija grafita je niža od one dijamanta, tako da postoji termodinamička tendencija prijelaza dijamanta u grafit. Međutim, da bi se taj prijelaz odvijao, atomi ugljika moraju mijenjati svoju lokaciju, a to je neizmjereno spor proces kod krutina, osim na visokim temperaturama. U plinovima i tekućinama pokretljivost molekula omogućuje brže odvijanje faznog prijelaza. Termodinamički nestabilne faze koje traju jer je fazni prijelaz kinetički spriječen zovu se metastabilne faze. Dijamant je metastabilna faza ugljika pod normalnim uvjetima.

Fazni prijelaz je prijelaz iz jedne faze u drugu fazu. Promjenom vanjskih uvjeta poput temperature, tlaka ili magnetskog polja, tvari mijenjaju stanje u kojem se nalaze. Taljenje, isparavanje i pretvorba grafita u dijamant su primjeri fazne pretvorbe bez promjene kemijskog sastava tvari. Sve u prirodi ima tendenciju prijelaza u stanje niže molarne Gibbsove energije pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Osnova termodinamičkog opisa faznih prijelaza je Gibbsova energija tvari

$$G = H - TS \quad (1)$$

Molarna Gibbsova energija, $G_m = G/n$, je intenzivno svojstvo koje ovisi o fazi u kojoj se tvar nalazi. Na primjer, molarna Gibbsova energija tekuće vode je različita od molarne Gibbsove energije vodene pare pri istoj temperaturi i tlaku. Kada n molova neke tvari prelazi iz faze 1,

¹ P.W. Atkins, J. de Paula, Atkin's Physical Chemistry 8th Ed., Oxford, University Press, 2006. 122.-123

čija je molarna Gibbsova energija $G_m(1)$, u fazu 2, čija je molarna Gibbsova energija $G_m(2)$, promjena Gibbsove energije ΔG jednaka je kod faznog prijelaza n molova neke tvari

$$\Delta G = nG_m(2) - nG_m(1) = n[G_m(2) - G_m(1)] \quad (2)$$

Važno je napomenuti da je promjena Gibbsove energije prilikom spontanog prijelaza negativna. Odnosno, iz jednadžbe (2) je vidljivo da ako je $G_m(2) < G_m(1)$, promjena je spontana jer sve u prirodi ima prirodnu tendenciju spontane promjene u fazu niže molarne Gibbsove energije.

Promjena molarne Gibbsove energije s tlakom, ako se pretpostavi da je temperatura konstantna $dT = 0$, slijedi da je:

$$dG = Vdp \quad (3)$$

Prema tome promjena molarne Gibbsove energije jednaka je :

$$dG_m = V_m dp \quad (4)$$

jednadžba (4) vrijedi za infinitezimalno male promjene tlaka, a za promjene koje se mogu opaziti, uz uvjet da je molarni volumen plina konstantan vrijedi relacija

$$\Delta G_m = V_m \Delta p \quad (5)$$

Iz jednadžbe (5) je vidljivo da molarna Gibbsova energija raste porastom tlaka. Za većinu tvari, osim vode, molarni volumen tekuće faze je veći od molarnog volumena krute faze. Zato je za većinu tvari nagib krivulje ovisnosti molarne Gibbsove energije o tlaku veći za tekućine nego za krutine. Molarni volumeni krutina i tekućina su zapravo mali tako da je i njihova ovisnost o tlaku mala, pa se zanemaruje ovisnost Gibbsove energije o tlaku. Molarna Gibbsova energija krutine ili tekućine se linearno mijena s promjenom tlaka.

$$\Delta G_m = G_m(p_f) - G_m(p_i) \quad (6)$$

$$\Delta p = p_f - p_i \quad (7)$$

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i) \quad (8)$$

Molarni volumen plinova je velik pa se promjenom tlaka mijenja i molarna Gibbsova energija.

$$dG_m = V_m dp \quad (9)$$

Za promjene tlaka od p_i do p_f moraju se integrirati sve infinitenzimalne promjene

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \quad (10)$$

Molarni volumen idealnog plina jednak je

$$V_m = \frac{RT}{p} \quad (11)$$

Za idealni plin promjena molarne Gibbsove energije s tlakom jednaka je

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (11)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (11) u jednadžbu (6) dobiva se relacija

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (12)$$

Pri promjeni tlaka i temperature Gibbsova molarna energija se mijenja prema jednadžbi

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \quad (13)$$

Kada je tlak konstantan, $dp = 0$, pa slijedi da je

$$dG_m = -S_m dT \quad (14)$$

Uz pretpostavku da se molarna entropija ne mijenja u zadanom temperaturnom području, mogu se zamjeniti infinitenzimalne promjene onima koje se mogu opaziti:

$$\Delta G_m = -S_m \Delta T \quad (15)$$

Gdje je $\Delta G_m = G_m(T_f) - G_m(T_i)$ a $\Delta T = T_f - T_i$.

Molarna entropija S_m je pozitivna, pa povećanje temperature rezultira smanjenjem G_m .

Molarna entropija plinova veća je od molarnih entropija tekućina i krutina.

2.2 Fluktuacije oko faznog prijelaza

Na području temperature oko faznog prijelaza pojavljuju se jake fluktuacije oko ravnotežne faze. Fluktuacije² su pobuđena stanja sustava i one mogu biti mali poremećaji oko ravnotežne faze. To su male domene novog ravnotežnog stanja koje se pojavljuju s druge strane faznog prijelaza. One također mogu biti pojava druge energijski ekvivalentne faze razbijene simetrije. Fazni prijelazi su karakteristični po tome da fluktuacije nisu više mali poremećaji. Domene fluktuacije su dinamične jer se one pojavljuju i nestaju, a prosječna veličina domene ovisi o brzini faznog prijelaza. Što je sustav bliži faznom prijelazu to je veličina fluktuacijskih domena veća. Domene nisu statičke nego se mijenjaju u vremenu, nastaju i nestaju, mijenjaju oblik, dimenziju i položaj. Što je sustav bliže faznom prijelazu veličina domene raste, te obrnuto, što je sustav dalje od faznog prijelaza veličina domene se smanjuje. Područje temperature oko faznog prijelaza naziva se fluktuacijsko ili kritično područje. Ono ovisi o sustavu koji se promatra, može biti temperaturno jako usko, pa se eksperimentalno ne može opaziti, ili jako široko. Fluktuacije u blizini faznog prijelaza mogu potisnuti fazni prijelaz na niže temperature.

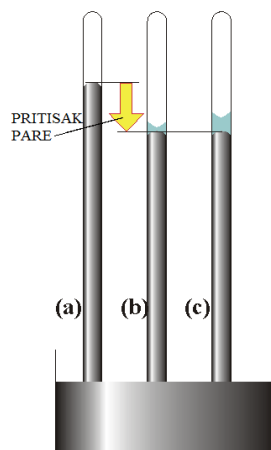
2.3 Fazni dijagrami i granice faza

Fazni dijagram³ tvari je grafički prikaz u kojem su prikazani uvjeti temperature i tlaka pri kojem su različite faze termodinamički stabilne. Granice između područja u faznom dijagramu nazivaju se granice faza, a prikazuju vrijednost tlaka i temperature pri kojima su dvije susjedne faze u ravnoteži. Tlak pare koja se nalazi u ravnoteži s tekućinom naziva se tlak para. On se povećava s temperaturom, jer kako temperatura raste sve više molekula ima dovoljnu energiju da mogu napustiti površinu tekućine.

Granica tekućina-para u faznom dijagramu je krivulja ovisnosti tlaka para o temperaturi. Da bi se odredila navedena granica, promatra se tekućina pri tlaku bliskom vakuumu na vrhu živinog barometra i prati se koliko se spustio stupac žive (Slika 1). Kada se u barometar ulije mala količina vode (a) stupac žive se spušta (b) za vrijednost koja je proporcionalna tlaku para vode. (c) jednaki tlak se opaža bez obzira koliko malo tekućine je prisutno.

² http://grdelin.pmf.unizg.hr/~ivo/Nastava/Fizika_Cvrstog_Stanja/predavanja/16_pred.pdf (4. 3. 2015)

³ <http://www.britannica.com/science/phase-state-of-matter#toc52023> (9. 3. 2015)



Slika 1. Barometar sa živom.

Pretpostavimo da se tekućina nalazi u spremniku s klipom. Ako se primjeni tlak koji je veći od tlaka para tekućine, para će nestati i klip će doći do površine tekućine, a sustav se pomiče u tekuće područje faznog dijagrama. Prisutna je samo jedna faza.

Ako se pak smanji tlak sustava na vrijednost manju od tlaka para, sustav se pomiče u područje para u faznom dijagramu. Smanjenje tlaka uključuje pomicanje klipa tako dugo dok sva tekućina ne ispari. Dok god je prisutna tekućina, tlak u sustavu ostaje konstantan i jednak tlaku para tekućine.

Granica kruto-para je krivulja ovisnosti tlaka para krutine o temperaturi. Sublimacijski tlak para krutine je tlak para u ravnoteži s krutinom na određenoj temperaturi. On je obično znatno manji od tlaka para tekućine jer su molekule čvršće vezane u krutini nego u tekućini.

Položaj fazne granice kruto- kruto je puno teže odrediti kao npr. između različitih faza leda. Jedan od načina određivanja granice kruto- kruto je termalna analiza, kojom se određuje toplina otpuštena tijekom prijelaza. Uzorak se hladi i prati se njegova temperatura. U trenutku faznog prijelaza, energija se oslobađa kao toplina i hlađenje se zaustavlja dok fazni prijelaz ne završi. Bilo koja točka koja se nalazi na granici faza predstavlja tlak i temperaturu pri kojima su dvije susjedne faze u dinamičkoj ravnoteži. Dinamička ravnoteža je stanje u kojem se napredni proces odvija istom brzinom kao i povratni. Na primjer, isparavanje i kondenzacija se odvijaju jednakim brzinama.

Pomoći Clapeyronove jednadžbe (16) određuje se položaj granice faza, jer nam ona daje direktnu povezanost promjene tlaka i promjene temperature:

$$\Delta p = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} \Delta T \quad (16)$$

$\Delta_{trs}H$ je entalpija faznog prijelaza a $\Delta_{trs}V$ promjena molarnog volumena pri prijelazu između dvije faze. Međutim, ovaj oblik Clapeyronove jednadžbe vrijedi za male promjene tlaka i temperature. Nagib granice faza određuje se preko Clapeyronove jednadžbe pomoću entalpije i volumena prijelaza:

$$nagib = \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} \quad (17)$$

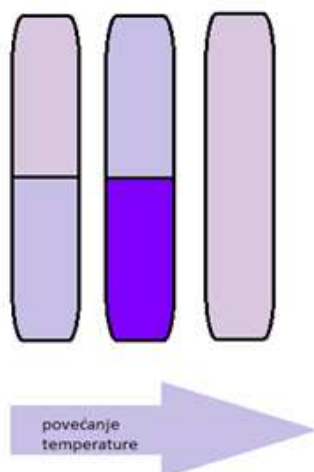
Za granicu faza krutina- tekućina, entalpija prijelaza jednaka je entalpiji taljenja, koja je pozitivna jer je taljenje uvijek endotermno. Molarni volumen većine tvari malo poraste prilikom taljenja, pa je i njegova promjena prilikom prijelaza krutina-tekućina mala ali pozitivna. Iz toga slijedi da je nagib fazne granice velik i pozitivan, te uzrokuje malo povišenje tališta. Voda se drukčije ponaša zbog svoje anomalije. Njeno taljenje je endotermno međutim molarni volumen tekuće vode je veći od leda pa je nagib velik ali negativan.

Clausius-Clapeyronova jednadžba (18) koristi se za opis fazne granice tekućina-para.

$$\Delta(\ln p) = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \Delta T \quad (18)$$

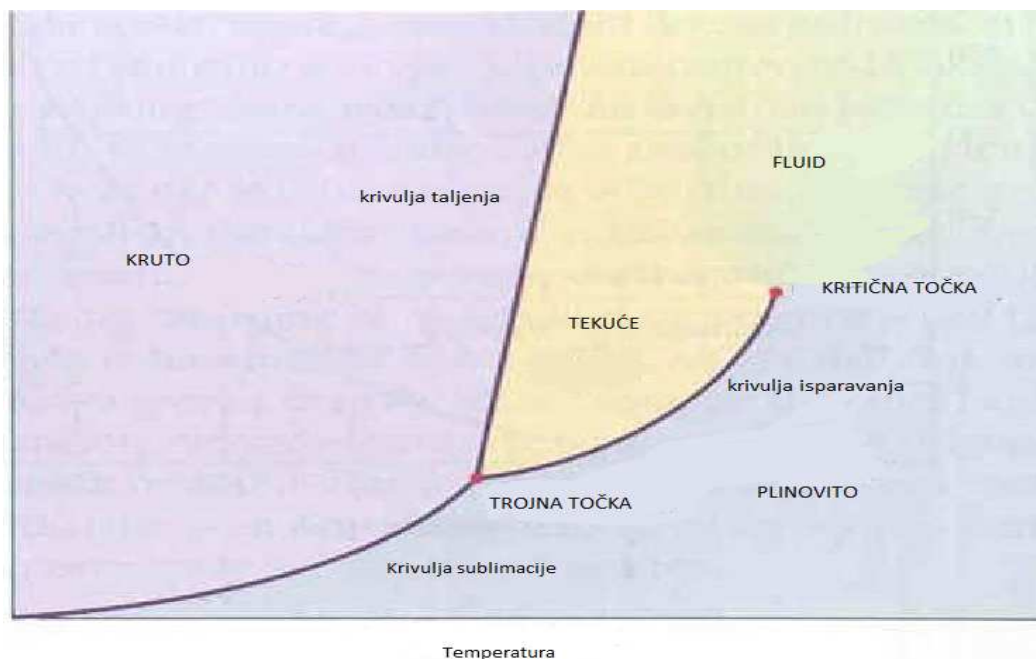
2.4 Karakteristične točke

Kada se tekućina zagrijava u otvorenoj posudi, ona isparava sa površine. Na temperaturi kod koje je tlak pare jednak vanjskom tlaku, isparavanje se može dogoditi tijekom većeg dijela. Stanje slobodnog isparavanja se naziva vrenje. Temperatura pri kojoj je tlak para jednak vanjskom tlaku naziva se vrelište. Kada je vanjski tlak 1 atm, vrelište se naziva normalno vrelište, T_v . Normalno vrelište neke tekućine možemo očitati iz faznog dijagrama kao temperatura pri kojoj je tlak para 1 atm. Kada zagrijavamo tekućinu u zatvorenom spremniku, para ne može slobodno ekspanirati, pa se njezina gustoća povećava s porastom tlaka para dok se ne izjednači s gustoćom tekućine i u tom trenutku, nestaje površina (fazna granica) između dviju faza. Nestanak fazne granice prikazan je na slici 2.



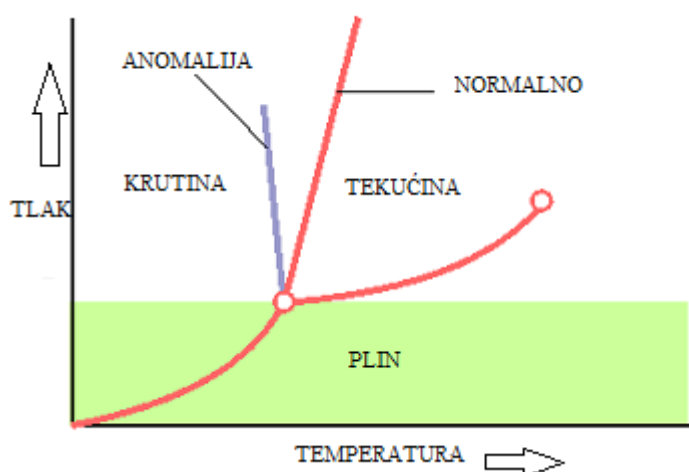
Slika 2. Nestanak površine (fazne granice) povećanjem temperature.

Temperatura pri kojoj površina nestaje naziva se kritična temperatura, T_k . Tlak para pri kritičnoj temperaturi naziva se kritični tlak, p_k . Ako djelujemo tlakom na uzorak pri temperaturi većoj od kritične, nastaje gušći fluid. Površina koja odjeljuje dvije faze ne postoji te nastaje jedna uniformna faza koja ispunjava cijeli spremnik a naziva se superkritični fluid. Tekućina se ne može dobiti djelovanjem tlaka na paru ako se ona nalazi pri temperaturama iznad svoje kritične temperature. Zato granica tekućina para završava u kritičnoj točki. Superkritični fluid nije prava tekućina ali se često ponaša tako. Koristi se kao otapalo jer mu je gustoća slična kao i kod tekućina. Temperatura pri kojoj se kruta i tekuća faza nalaze u ravnoteži se naziva talište tvari. Tvar se tali pri istoj temperaturi pri kojoj se skrućuje, pa je talište jednako ledištu. Fazna granica kruto tekuće pokazuje kako se talište krutine mijenja s tlakom. Talište pri jednoj atmosferi se naziva normalo talište ili ledište, T_l . Trojna točka čiste tvari je karakteristično nepromjenjivo fizikalno svojstvo tvari. Ona predstavlja točku u kojoj se sijeku fazne granice triju faza, najčešće krute, tekuće i parne faze, kada su međusobno u ravnoteži. Trojna točka vode se nalazi pri 273,16 K i 611 Pa. U trojnoj točki su brzine svakog od napredujućih procesa jednake brzinama odgovarajućih povratnih procesa. Trojna točka i kritična točka su važne karakteristike tvari jer su one granice postojanja tekuće faze. Na slici 3. prikazan je fazni dijagram sa karakterističnim točkama i krivuljama taljenja, isparavanja i sublimacije.



Slika 3. Fazni dijagram specifičan za većinu tvari, karakteristične točke i krivulje sublimacije, taljenja i isparavanja.

Ako je nagib fazne granice kruto – tekuće pozitivan, trojna točka je najniža temperatura na kojoj tekućina može postojati, a kritična točka označava najvišu temperaturu na kojoj tekućina može postojati. Voda se drukčije ponaša, nagib fazne granice kruto- tekuće je negativan i kritična točka označava najvišu temperaturu na kojoj tekuća voda može postojati. Na slici 4. se vidi razlika između pozitivnog i negativnog nagiba na granici faza tekućina- krutina.



Slika 4. Razlika između faznog dijagrama sa pozitivnim, odnosno normalnim nagibom granice faza kruto- tekuće i negativnog nagiba te fazne granice, odnosno anomalije.

Gibbsovo pravilo faza⁴ kaže da za sustav u ravnoteži vrijedi:

$$F = C - P + 2 \quad (19)$$

gdje je F broj stupnjeva slobode, C broj komponenti, a P broj faza. Prema tom pravilu sustav u ravnoteži, koji se sastoji od C međusobno neovisnih sastojaka, može imati samo određen broj faza, to jest, broj faza može biti najviše za dva veći od broja sastojaka. Broj stupnjeva slobode je zapravo broj varijabli (npr. tlak, volumen, temperatura, koncentracija) koje se mogu neovisno mijenjati. Ako se sustav sastoji od samo jedne komponente, onda prema faznom pravilu mogu postojati najviše tri faze. Za svaku tvar kod određene temperature i tlaka je moguće da su tri faze u ravnoteži, radi se o prethodno spomenutoj trojnoj točki i u njoj je broj stupnjeva slobode jednak nuli. U dvofaznom sustavu od jedne komponente (na primjer para- tekućina) tlak je ovisan o temperaturi pa se kaže da taj sustav ima samo jedan stupanj slobode ($F=1$).

Matematički dokaz da dvofazni sustav ($P=2$) od jedne komponente ($C=1$) posjeduje jedan stupanj slobode ($F=1$):

$$F = C - P + 2$$

$$F = 1 - 2 + 2$$

$$F = 1$$

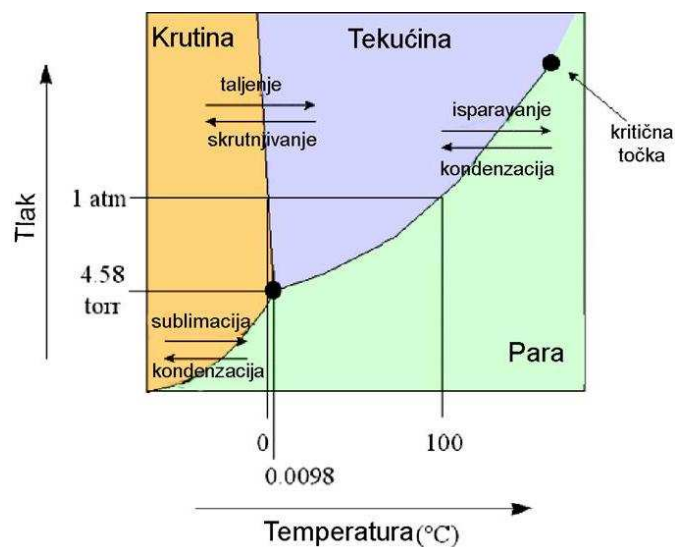
Kod nekog plina koji je jednofazni sustav, tlak i temperatura su međusobno neovisni, pa taj sustav ima dva stupnja slobode ($F=2$). U sustavu od dvije komponente mogu biti najviše četiri faze u termodinamičkoj ravnoteži. Vodena otopina amonijaka je primjer takvog sustava.

⁴ <http://www.britannica.com/science/phase-state-of-matter#toc52023> (9. 3. 2015)

3.Fazni dijagrami tipičnih tvari

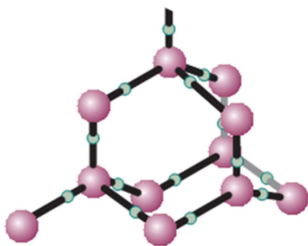
3.1 Voda

Na slici 5. je prikazan fazni dijagram vode. Fazna granica tekuće-para pokazuje kako se tlak para vode mijenja s temperaturom i tlakom. Granica faza kruto-tekuće pokazuje kako talište ovisi o tlaku. Veliki nagib te fazne granice ukazuje da je potrebna velika promjena tlaka da bi došlo do značajne promjene tališta.



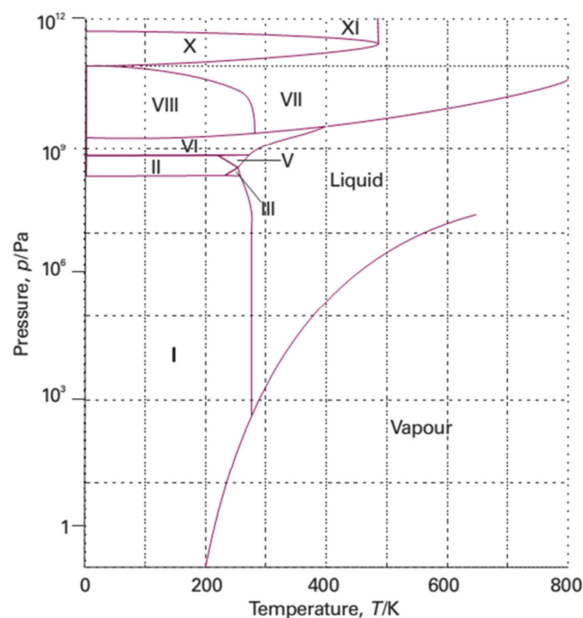
Slika 5. Fazni dijagram vode.

Negativan nagib fazne granice kruto-tekuće ukazuje da se talište leda smanjuje povećanjem tlaka. To ponašanje je posljedica smanjenja volumena pri taljenju leda. Vodikove veze u ledu čine kristalnu šupljikavu strukturu kako je prikazano na slici 6. jer posjeduje pravilan raspored molekula vode. Kada se led počinje taliti, ta pravilna kristalna struktura se urušava, a posljedica toga su gušće zbijene molekule vode u tekućini.



Slika 6. Kristalna struktura leda.

Voda ima nekoliko različitih krutih faza kako je prikazano na slici 7., uz uobičajeni led, a one se razlikuju prema rasporedu molekula vode. Pod djelovanjem visokih tlakova, vodikove veze se savijaju, pa molekule zauzimaju različite položaje.

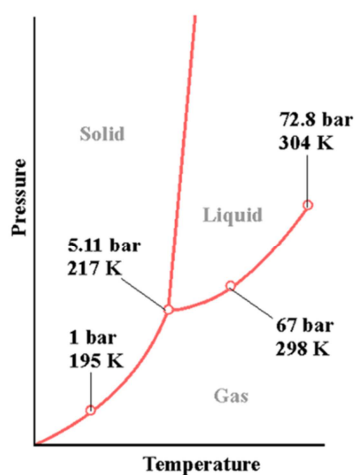


Slika 7. Fazni dijagram vode, faze leda.

3.2 Ugljični dioksid

Fazni dijagram CO_2 prikazan je na slici 8. Granica faza kruto-tekuće ima pozitivan nagib koji je specifičan za većinu tvari. Nagib ukazuje da se talište CO_2 povećava s povećanjem tlaka. Trojna točka se nalazi na tlaku većem od atmosferskog, pa tekući CO_2 ne postoji pri atmosferskim tlakovima bez obzira na temperaturu a to je i uzrok zašto kruti CO_2 sublimira na otvorenom.⁵

⁵ P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkin's Physical Chemistry* 8th Ed., Oxford, University Press, 2006. 121.

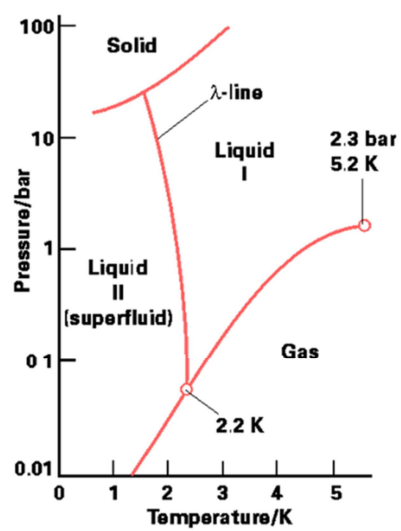


Slika 8. Fazni dijagram CO₂.

3.3 Helij

Fazni dijagram helija je prikazan na slici 9. Helij se pri malim temperaturama ponaša neobično jer mu kruta i plinovita faza helija nisu nikada u ravnoteži. Atomi helija su toliko lagani da se gibaju velikim amplitudama čak i pri vrlo niskim temperaturama. Kruti helij se dobiva jedino primjenom velikih tlakova. Karakteristično za helij je da čisti helij-4 ima dvije tekuće faze. Faza He-I se ponaša kao obična tekućina, a druga faza He-II se ponaša kao superfluid, jer teče bez viskoznosti. Helij je jedina poznata tvar koja u faznom dijagramu ima faznu granicu tekuće-tekuće⁶.

⁶ P.W. Atkins, J. de Paula, Atkin's Physical Chemistry 8th Ed., Oxford, University Press, 2006. 121.-122.



Slika 9. Fazni dijagram helija-4.

4. Vrste faznih prijelaza

4.1 Ehrenfestova kvalifikacija faznih prijelaza

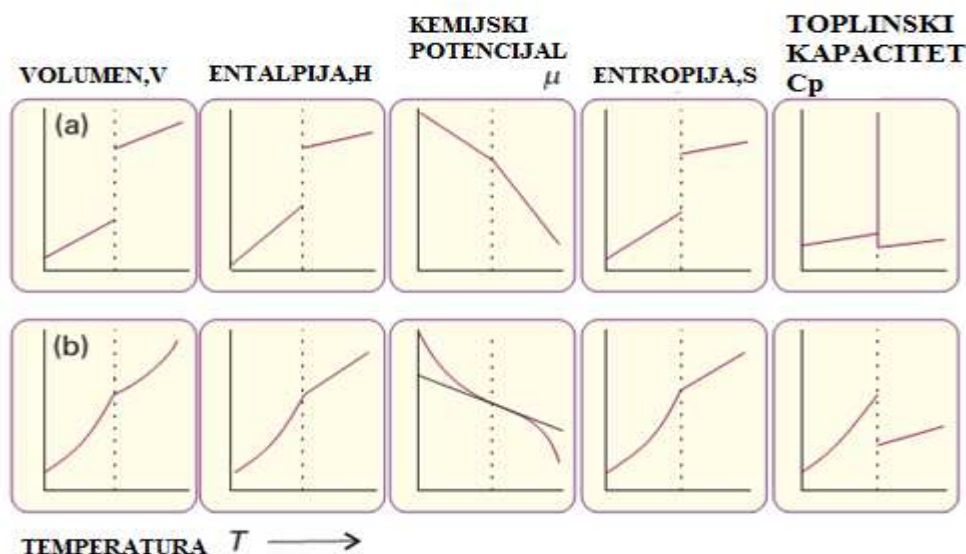
Klasično se fazni prijelazi dijele na prijelaze prvog i drugog reda. Kod faznih prijelaza prvog reda postoji diskontinuitet prve derivacije Gibbsove energije, dok u faznim prijelazima drugog reda diskontinuiteti su u drugoj ili višim derivacijama Gibbsove energije. Postoji mnogo različitih vrsta prijelaza, uključujući i poznate primjere fuzije, isparavanje i malo manje poznati prijelazi poput čvrsto- čvrsto, vodiči- supravodiči, tekuće-superfluidi i tako dalje. Paul Ehrenfest je klasificirao fazne prijelaze u dvije skupine korištenjem termodinamičkih svojstava tvari i proučavanjem ponašanja kemijskog potencijala.

Mnogi poznati fazni prijelazi, poput fuzije i isparavanja, popraćene su promjenama entalpije i volumena. Ove promjene imaju implikaciju sa padom kemijskog potencijala faze na obje strane faznog prijelaza. Prijelaz iz faze α u fazu β prikazan je na slici 10 .

$$\left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial p} \right)_T = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m} = \Delta_{\text{trs}} V$$
$$\left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T} \right)_p = -S_{\beta,m} + S_{\alpha,m} = \Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

Slika 10. Fazni prijelaz iz faze α u fazu β .

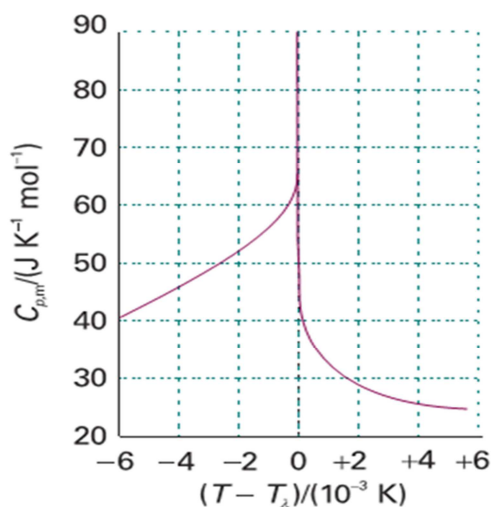
Za topljenje i isparavanje vrijednosti $\Delta_{\text{trs}} V$ i $\Delta_{\text{trs}} H$ nisu nula, slijedi da je za takve prijelaze kemijski potencijal u ovisnosti o temperaturi i tlaku različit sa obje strane prijelaza kako se vidi na slici 11.a. Odnosno, prvom derivacijom kemijskog potencijala u ovisnosti o tlaku i temperaturi dobiva se diskontinuirani prijelaz.



Slika 11. Promjene termodinamičkih svojstava u ovisnosti o temperaturi a) za fazne prijelaze prvog reda i b) fazne prijelaze drugog reda.

Prijelaz čija je prva derivacija kemijskog potencijala u odnosu na temperaturu isprekidana, klasificira se kao fazni prijelaz prvog reda. Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, C_p tvari za prvi red faznih prijelaza je beskonačan. Fizikalni razlog tome je da zagrijavanje pokreće prijelaz bez podizanja temperature. Na primjer, kipuća voda ostaje na istoj temperaturi, iako se toplina nastavlja dovoditi sustavu. Prema Ehrenfestu fazni prijelazi drugog reda su oni u kojima je prva derivacija kemijskog potencijala s obzirom na temperaturu kontinuirana, ali je druga derivacija diskontinuirana. Kontinuirani nagib kemijskog potencijala, grafički prikaz sa istim nagibom s obje strane prijelaza, podrazumijeva da se volumen, entropija i entalpija ne mijenjaju prilikom prijelaza. (slika. 11.b). Toplinski kapacitet je diskontinuiran i nije beskonačan. Primjer faznog prijelaza drugog reda je prijelaz iz vodljivih metala u supravodljive pri niskim temperaturama. Fazni prijelazi u čvrstom stanju kod prvog reda nazivaju se i rekonstruktivnima budući da se početna i konačna struktura bitno razlikuju. Takvi fazni prijelazi pokazuju termalnu histerezu. Fazni prijelazi drugog reda u čvrstom stanju zbivaju se usklađenim pomakom molekula kroz cijeli kristal do kojega dolazi pri određenoj kritičnoj temperaturi, zbog čega su faze strukturno slične. Kod njih također postoji jasna geometrijska veza između kristalnih rešetaka dviju faza, a termalna histereza se ne može pojaviti. Pojam λ -prijelazi primjenjuje se za prijelaze koji nisu prvog reda a toplinski

kapacitet postaje beskonačan na temperaturi prijelaza. Oblik grafa takvog prijelaza podsjeća na malo grčko slovo lambda (slika 12.)



Slika 12. Prikaz λ prijelaza.

Razlikuju se fazni prijelazi I. vrste kod kojih su u stanju ravnoteže slobodne entalpije u obje faze jednake po vrijednosti, ali se pritom entropija i volumen skokovito mijenjaju. Kod faznih prijelaza II. vrste u stanju ravnoteže ne mijenjaju se ni entalpija, ni entropija niti volumen.

U fazne prijelaze I. vrste pripadaju taljenje, isparavanje, sublimacija, kondenzacija, kristalizacija, alotropske, te polimorfne transformacije. U fazne prijelaze II. vrste ubrajaju se prijelazi kod kojih na primjer tvari gube feromagnetična svojstva što uzrokuje pojavu supravodljivosti, procesi razlaganja i stvaranja međumetalnih spojeva u čvrstoj fazi.

Promjena stanja podrazumjeva promjenu simetrije, odnosno, na višim temperaturama sustav ima veću simetriju i veću entropiju od one na nižim temperaturama, no postoje izuzetci. Može se postaviti pitanje zašto dolazi do faznog prijelaza, odnosno mikroskopska priroda fazne promjene? Uređena faza na niskim temperaturama predstavlja jedno od mogućih stanja sustava.⁷

⁷ P.W. Atkins, J. de Paula, Atkin's Physical Chemistry 8th Ed., Oxford, University Press, 2006. 130.-131.

4.1.1 Fazni prijelazi I. vrste

Taljenje je proces u kojem tvari pri temperaturi taljenja prelaze iz čvrste u tekuću fazu, a pri tom se procesu troši toplina. To je prijelaz tvari iz čvrstog u tekuće agregatno stanje na temperaturi tališta. Kristalna se tijela tale na određenoj temperaturi na kojoj, zbog dovodenja topline prema kinetičkoj teoriji, energija vibracije elemenata kristalne rešetke postaje veća od energije veza koja sastojke rešetke drži na okupu, pa se rešetka naglo raspada i njezini sastojci postaju jedan prema drugomu slobodno pokretljivi. Amorfne krute tvari kao staklo i smole nemaju talište, nego postaju postupno sve mekše i kontinuirano prelaze u tekuće stanje.

Isparavanje je prijelaz tvari iz tekućeg u plinovito agregatno stanje. Prema kinetičko molekularnoj teoriji topline, tekućina isparava kada njezine molekule zagrijavanjem poprime dovoljno energije da nadvladaju kohezijske sile unutar tekućine i tlak dan njezinom površinom. Razlikujemo isparavanje vrenjem i hlapljenjem. Tekućina isparava vrenjem kada se tlak pare u tekućini izjednači s ukupnim tlakom iznad tekućine. Temperatura pri kojoj tekućina vrije naziva se vrelište. Povećavanjem tlaka iznad tekućine vrelište raste, a smanjenjem tlaka opada. Tekućina isparava hlapljenjem kada je tlak pare u tekućini veći od parcijalnoga tlaka te pare iznad tekućine, a manji od ukupnog tlaka iznad tekućine. Tekućina, dakle, hlapi pri temperaturi nižoj od temperature vrelišta.

Sublimacija je izravan prijelaz čvrste tvari zagrijavanjem u plinovito stanje, bez prethodnog prijelaza u tekućinu. Kondenzacija je obrnuti proces. Te se fazne promjene odvijaju pri temperaturama nižim od trojne točke. Tako na primjer na temperaturama nižim od ledišta vode sublimiraju led i snijeg, a mraz nastaje kondenzacijom, odnosno naglim hlađenjem zraka zasićenoga vodenom parom. Po sublimaciji su poznati i jod, sumpor, naftalen, kofein itd. Postupak sublimacije rabi se pri pročišćivanju mnogih kemijskih spojeva. Oni se pri sniženom tlaku prvo zagrijavaju do sublimacije, a zatim kondenziraju na hlađenoj površini, pri čemu nečistoće ostaju u plinovitoj fazi.

Kristalizacija⁸ je proces nastajanja kristala u kojem se osnovne čestice poput atoma, iona i molekula pravilno slažu u kristalnu rešetku tvoreći kristale. U kemijskoj procesnoj industriji kristalizacija je toplinski separacijski proces u kojem se čvrsta faza hlađenjem izdvaja iz tekuće ili plinovite faze, ili iz taline. U praksi je najčešća kristalizacija iz tekuće faze, iz otopine.

⁸ <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=34006> (18.3. 2015)

Alotropna modifikacija ili alotropija⁹ je pojava da se ista tvar javlja u više strukturnih oblika koji se razlikuju po fizičkim i/ ili kemijskim svojstvima. Alotropi su dva ili više oblika istog kemijskog elementa koji se međusobno razlikuju po načinu međusobnog vezivanja atoma. Zbog različitih kemijskih veza, alotropi imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. Alotropija se odnosi na elementarne tvari, dok se slična polimorfija odnosi samo na spojeve.

4.1.2 Fazni prijelazi II. vrste

Supravodljivost¹⁰ je stanje pojedinih tvari koje se na niskim temperaturama očituje u nestanku njihova električnog otpora, prolasku električne struje kroz tanku izolatorsku barijeru unutar njih bez električnog otpora što je poznato kao Josephsonov efekt i lebdenje magneta iznad njihove površine što je poznato kao Meissenerov efekt¹¹. Na niskim temperaturama, od oko 0-4 K električni otpor pada na nemjerljivo malu vrijednost. Metali ohlađeni do supravodljivog stanja se ponašaju kao savršeni dijamagneti, to jest u tankom površinskom sloju induciraju se struje koje stvaraju takvo magnetsko polje koje poništava vanjsko polje te je u unutrašnjosti supravodiča magnetno polje jednako nuli. Ako se na primjer na materijal koji može biti supravodljiv na temperaturama višim od 100 K postavi lagani magnet i ako se materijal polije ukapljenim dušikom, magnet će se podići iznad njega i lebdjeti. Temperatura pri kojoj materijal postaje supravodljiv naziva se kritičnom temperaturom i označavamo se s T_c . Ovu pojavu uočio je Kamerlingh- Onnes 1911. godine mjereći električni otpor žive za koju je T_c jednako 4,2 K. Našao je da otpor žive, na temperaturama ispod T_c naglo pada na nemjerljivu vrijednost. Radi se o makroskopskom kvantnom stanju. Pojava je pronađena i u mnogim drugim materijalima, no bitno je naglasiti da nisu svi metali dobri supravodiči zbog male vrijednosti kritične temperature. Supravodljivost ovisi o kritičnoj temperaturi (T_c), kritičnom magnetskom polju (H_c) i kritičnoj gustoći struje (J_c). Ukoliko su sva tri parametra ispod kritične vrijednosti materijal će biti u supravodljivom stanju. U suprotnom dolazi do razaranja supravodljivosti. Supravodiči se dijele na: supravodiče prve vrste, koji su uglavnom kemijski elementi, naglo prelaze u supravodljivo stanje i magnetsko polje ne prodire u njihovu unutrašnjost, te na supravodiče druge vrste, koji su uglavnom kemijski spojevi i slitine, postupno prelaze u supravodljivo stanje, a u djelomično supravodljivom stanju se u njima oblikuju magnetski vrtlozi.

⁹ https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_444.pdf (13.4.2015)

¹⁰ <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=58849> (18.3.2015)

¹¹ https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/Supravodljivost.pdf (19.5.2015)

5. Zaključak

Fazni prijelazi su jedan od osnovnih fizikalnih procesa u prirodi, te bez njih život na Zemlji ne bi postojao. U fizikalnoj kemiji faza je homogeni dio koji se po svojim fizikalnim svojstvima izdvaja iz nekog heterogenog sustava. Sve u prirodi ima tendenciju prijelaza u stanje niže molarne Gibbsove energije pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Fazni prijelaz je prijelaz iz jedne faze u drugu fazu. Promjenom vanjskih uvjeta poput temperature, tlaka ili magnetskog polja, tvari mijenjaju stanje u kojem se nalaze. Mogu se razlikovati fazni prijelazi I. vrste kod kojih su u stanju ravnoteže slobodne entalpije u obje faze jednake po vrijednosti, ali se pritom entropija i volumen skokovito mijenjaju. Kod faznih prijelaza II. vrste u stanju ravnoteže ne mijenjaju se ni entalpija, ni entropija niti volumen. Fazni dijagram tvari je grafički prikaz u kojem su prikazani uvjeti temperature i tlaka pri kojima su različite faze termodinamički stabilne. Granice između područja u faznom dijagramu nazivaju se granice faza, a prikazuju vrijednosti tlaka i temperature pri kojima su dvije susjedne faze u ravnoteži. Temperatura pri kojoj je tlak para jednak vanjskom tlaku naziva se vrelište. Kada je vanjski tlak 1 atm, vrelište se naziva normalno vrelište, T_v . Normalno vrelište neke tekućine može se očitati iz faznog dijagrama kao temperatura pri kojoj je tlak para 1 atm. Temperatura pri kojoj se kruta i tekuća faza nalaze u ravnoteži naziva se talište tvari. Tvar se tali pri istoj temperaturi pri kojoj se skrućuje pa je talište jednako ledištu. Fazna granica kruto tekuće pokazuje kako se talište krutine mijenja s tlakom. Talište pri jednoj atmosferi se naziva normalo talište ili ledište, T_l . Trojna točka čiste tvari je karakteristično nepromjenjivo fizikalno svojstvo tvari. Ona predstavlja točku u kojoj se sijeku fazne granice triju faza, najčešće krute, tekuće i parne, kada su međusobno u ravnoteži. Mogućnost primjene faznih prijelaza je zapanjuća, jer se često koriste u visokoj tehnologiji, a moderan svijet bez njih ne bi bio takav kakav je.

6.Literatura

- [1] P.W. Atkins, J. de Paula, Atkin's Physical Chemistry 8th Ed., Oxford, University Press, 2006.
- [2] R. Brdička, Osnove fizikalne kemije (prijevod Đ. Deželić), Školska knjiga, Zagreb, 1969.
- [3] K.K. Karukstis, G.R.Van Hecke, Chemistry Connections: The Chemical Basis of Everyday Phenomena, Second Edition, Elsevier Science and technology, 2003.
- [4] http://grdelin.pmf.unizg.hr/~ivo/Nastava/Fizika_Cvrstog_Stanja/predavanja/16_pred.pdf (16.5.2015)
- [5] <http://www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/jcv6i7p1181.pdf> (16.5.2015)
- [6] <http://www.simet.unizg.hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/eksperimentalne-tehnike-u-termodynamici-materijala> (17.5.2015)